

DEUTSCHES  PATENTAMT

AUSLEGESCHRIFT 1 037 444

P 12802 IVb/12o

ANMELDETAG: 1. OKTOBER 1954

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 28. AUGUST 1958

1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung organischer Isocyanate durch Reaktion von Phosgen mit Aminen.

Bei der Herstellung von organischem Isocyanat wird ein Amin mit Phosgen umgesetzt, wobei sich das organische Isocyanat und als Nebenprodukt Chlorwasserstoff bilden. In der Regel wird ein Überschuß von Phosgen verwendet, so daß das als Nebenprodukt anfallende Gas eine Mischung aus Chlorwasserstoff und Phosgen darstellt. Es sind in der Literatur bereits verschiedene Methoden zur Durchführung dieses Verfahrens beschrieben. Im allgemeinen wird das Verfahren chargenweise durchgeführt, und es wurde auch bereits früh vorgeschlagen, daß die Reaktion in einem Autoklav unter dem Eigendruck der Gase, anschließendes Ablassen der Gase nach Beendigung der Reaktion und Destillation der Lösung des Isocyanats in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden soll. Bei einem neueren Verfahren wird vorgeschlagen, daß die Gase im Verlauf der Reaktion abgelassen werden können, wobei trotzdem noch in dem Autoklav verhältnismäßig hohe Drücke aufrechterhalten werden. Bei diesem letzteren Verfahren wird angeblich die Reaktionszeit herabgesetzt, obwohl gemäß der Beschreibung des Verfahrens die Reaktion sich über einen Zeitraum von 45 Minuten bis 2 Stunden erstreckte.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung organischer Isocyanate, bei dem man ein inertes Lösungsmittel in eine unter Überdruck stehende, in durchwirbeltem Fluß befindliche Reaktionszone einbringt, in das Lösungsmittel kontinuierlich unter Druck Phosgen zuführt und der Lösung des Phosgens in dem Lösungsmittel kontinuierlich das organische Amin, welches in das Isocyanat umgewandelt werden soll, zusetzt, die Reaktionslösung in eine unter niedrigem Druck stehende Zone überführt, wobei der Chlorwasserstoff und das überschüssige Phosgen als Gase entweichen, und dann aus dem zurückbleibenden organischen Lösungsmittel das Isocyanat durch Destillation gewinnt. Gegebenenfalls kann die Lösung des Isocyanats in dem organischen Lösungsmittel wieder in die Reaktionszone zurückgeführt werden, wobei gleichzeitig frisches Lösungsmittel und weiteres Phosgen und umzusetzendes Amin zugeführt werden. Wenn die gewünschte Konzentration an Isocyanat und organischem Lösungsmittel erreicht ist, wird ein Teil der Lösung kontinuierlich entfernt, während dem System frisches Lösungsmittel zugesetzt wird.

In der Zeichnung ist schematisch eine Einrichtung dargestellt, in welcher das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann. Der Behälter kann mit einem Mantel versehen sein, wodurch das Lösungs-

Verfahren

zur Herstellung organischer Isocyanate

Anmelder:

E. I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter: Dipl.-Ing. E. Prinz, Patentanwalt,
München-Pasing, Bodenseestr. 3a

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 15. März 1954

Theodore Richard Beck, Cupertino, Calif. (V. St. A.),
ist als Erfinder genannt worden

2

mittel auf der gewünschten Reaktionstemperatur gehalten wird, oder der Behälter kann auch lediglich ein Abdampfbehälter sein, in welchen die Reaktionslösung eingeblasen wird. Die zum Zustandekommen der Reaktion erforderliche Wärme kann nach Einführung der Aminlösung in die Lösung des Phosgens in dem Lösungsmittel zugeführt werden. Etwaiges mit dem Chlorwasserstoff und dem überschüssigen Phosgen mitgerissenes Lösungsmittel kann in den Behälter zurückgeführt oder zusammen mit frischem Lösungsmittel auf der unter geringem Druck stehenden Seite der Pumpe eingeführt werden. Wenn das Verfahren ohne Rückführung der Lösung des Isocyanats in dem Lösungsmittel durchgeführt wird, können das Isocyanat und das Lösungsmittel unmittelbar aus dem Behälter in eine geeignete Destillationsvorrichtung übergeführt werden. Bei dieser Ausführungsform wird frisches Lösungsmittel auf der unter niedrigem Druck stehenden Seite der Pumpe zugeführt.

Das organische Lösungsmittel wird auf der Ansaugseite einer Pumpe 1 eingeführt und durch eine Leitung 2 nach oben gepumpt, wobei Phosgen durch ein Ventil 3 in das Lösungsmittel eingespritzt wird.

In der nach oben steigenden Lösung des Phosgens in dem Lösungsmittel wird die Lösung des zur Reaktion mit dem Phosgen bestimmten Amins durch ein Ventil 4 in die Reaktionszone 5 eingespritzt, wo eine gründliche Durchmischung und Reaktion stattfindet. Die Temperatur der Reaktionsmasse wird durch einen Erhitzer 6 und der gewünschte Druck in der Reaktionszone 5 durch das Drosselventil 7 aufrechterhalten, das entgegen dem Druck der Pumpe 1 arbeitet. Die Lösungsmittellösung des Isocyanats wird in den unter einem geringeren Druck, als er in der Reaktionszone herrscht, stehenden Sammelbehälter 8 eingespritzt. Hier entweichen die flüchtigen Bestandteile, nämlich der Chlorwasserstoff und überschüssiges gasförmiges Phosgen, durch eine Leitung 9 in einen Kondensator 10 und verlassen das System durch ein Ventil 11. Das kondensierte Lösungsmittel kann in den Sammelbehälter 8 durch eine Leitung 12 oder auf einem anderen Weg 13 durch eine Zuführungsleitung 14 für Lösungsmittel zurückgeführt werden. Wie nachstehend näher erläutert wird, kann die gesamte oder ein Teil der Isocyanatlösung nach Erreichen der gewünschten Konzentration bei 15 abgezogen oder durch eine Leitung 16 in den Kreislauf zurückgeführt werden. Weiteres frisches Lösungsmittel kann aus einem Vorratsbehälter durch die Leitung 14 zugeführt werden.

Es wurde gefunden, daß bei Durchführung der beschriebenen Reaktion im wesentlichen keine Reaktion des Amins mit dem Isocyanat erfolgt, selbst wenn die Isocyanatlösung in den Kreislauf zurückgeführt wird. Das Amin scheint vorzugsweise mit dem Phosgen unter Bildung des Isocyanats zu reagieren. Wenn der Isocyanatgehalt des im Kreislauf geführten Produkts wesentlich über 15% ansteigt, mag eine gewisse Reaktion des Isocyanats mit dem Amin unter Herabsetzung der Ausbeute an dem gewünschten Isocyanat eintreten. In diesem Fall kann der Kreislaufstrom durch Zugabe von frischem Lösungsmittel verdünnt werden. Das mit dem darin gelösten Phosgen und Chlorwasserstoff aus dem Strom übergegangene Lösungsmittel kann ohne weitere Reinigung unmittelbar wieder in das System zurückgeführt werden.

Einer der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß infolge der erhöhten Löslichkeit von Phosgen in dem Lösungsmittel unter Druck weniger Lösungsmittel auf eine bestimmte Menge Amin und Phosgen durch die Leitung, in welcher die Reaktion stattfindet, geführt zu werden braucht. Unter den erfindungsgemäßen Bedingungen wird der Chlorwasserstoff aus der Lösungsmittellösung des Isocyanats bei einem wesentlich niedrigeren Druck als dem, bei welchem die Reaktion erfolgt, ausgetrieben, wodurch seine Entfernung erleichtert wird. Da die Phosgenzugabe unter Druck erfolgt, kann das Verhältnis von Phosgen zu Chlorwasserstoff höher gehalten werden, wodurch die direkte Bildung des Isocyanats ohne zwischenzeitliche Bildung des Aminhydrochlorids sehr begünstigt wird, und man nimmt an, daß darauf die erzielten verbesserten Ausbeuten zurückzuführen sind.

Das Isocyanat wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels, welches wieder in das System zurückgeführt werden kann, gewonnen. Das Isocyanat kann dann gegebenenfalls noch einmal destilliert werden. Beide Destillationen werden zweckmäßig unter vermindertem Druck durchgeführt.

Drücke von 0,35 bis 1,4 kg/cm² haben sich zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als geeignet erwiesen, obwohl auch höhere Drücke, sogar bis zu 14 kg/cm², gegebenenfalls angewendet werden

können. Eine Zentrifugalpumpe oder eine Verdrängungspumpe kann verwendet werden.

Es ist wesentlich, daß das Phosgen so in den Lösungsmittelstrom eingeleitet wird, daß es vor Einführung der Aminlösung darin dispergiert oder vollständig gelöst ist. Das Molverhältnis des Phosgens zu dem Amin soll so bemessen sein, daß das Phosgen sich in einem mindestens 25%igen stöchiometrischen Überschuß befindet, d. h., man sollte mindestens 1,25 Mol Phosgen pro NH₂-Gruppe anwenden. In der Regel wird ein viel größerer Phosgenüberschuß verwendet, und der bevorzugte Bereich liegt zwischen etwa 70 und 110% Phosgenüberschuß. In der Regel braucht ein größerer Überschuß als 110% nicht angewendet zu werden.

Die Temperatur, bei welcher die Reaktion durchgeführt wird, soll oberhalb der Zersetzungstemperatur des als Zwischenprodukt bei der Reaktion von Phosgen mit dem Amin gebildeten Carbamylchlorids liegen. Diese Temperatur beträgt zwischen 90 und 180° C, je nach der Art des verwendeten Amins. Höhere Temperaturen können angewendet werden, sind jedoch nicht erforderlich. Das Entweichen des Chlorwasserstoffes beim Eintritt des Reaktionsstromes in den unter einem niedrigeren Druck gehaltenen Behälter ermöglicht seine leichte Entfernung aus der Lösung bei diesen Temperaturen.

Die Konzentration des organischen Amins in dem Lösungsmittel soll zwischen etwa 5 und 30% betragen. Bei kleineren Mengen ist die erforderliche Lösungsmittelmenge unnötig groß, und beim Arbeiten bei wesentlich höheren Konzentrationen kann die Ausbeute infolge der Bildung teurer Nebenprodukte herabgesetzt werden.

Die gemäß der Erfindung verwendeten Lösungsmittel sind vorzugsweise die chlorierten, aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel, in welchen das Phosgen unter den zur Anwendung kommenden Drücken verhältnismäßig löslich ist. Zweckmäßig besitzt das Lösungsmittel einen niedrigeren Siedepunkt als das herzustellende Isocyanat, damit das Isocyanat in der Lösung gelöst bleibt, jedoch leicht daraus durch Abdestillation des Lösungsmittels erhalten werden kann. Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol, die Trichlorbenzole, die entsprechenden Toluole und Xylole, Chloräthylbenzol, Monochlordiphenyl und α - und β -Naphthylchlorid sind typische Beispiele für die zu verwendenden Lösungsmittel. Wegen seines besonderen Siedepunktes ist o-Dichlorbenzol ein bevorzugtes Lösungsmittel. Es kann jedoch jedes beliebige andere inerte organische Lösungsmittel, in welchem das Phosgen und das Amin unter den zur Anwendung kommenden Drücken verhältnismäßig löslich sind, verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ganz allgemein auf die Herstellung von Isocyanaten, welche auch sonst durch Reaktion von Aminen mit Phosgen erhalten werden können, anwendbar. Es können so entweder die Mono-, Di- oder Polyisocyanate aus den entsprechenden Mono-, Di- und Polyaminen hergestellt werden. Das Verfahren ist besonders geeignet für die Reaktion aromatischer Amine mit Phosgen, z. B. von Anilin, Toluidin, Benzidin, der Naphthylamine, 2,4-Tolylendiamin, 2,6-Tolylendiamin, der Phenylendiamine, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,5-Naphthylendiamin, 1-Amino-3-(4-aminophenyl)propan, Anisidin, der Chloraniline usw.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Die angegebenen Ausbeuten sind auf das Gewicht des eingesetzten Amins bezogen.

Beispiel 1

Die verwendete Einrichtung ist dieselbe wie in der Zeichnung. o-Dichlorbenzol wird als Lösungsmittel und m-Tolyldiamin wird zur Herstellung von 2,4-Tolyldiisocyanat verwendet. Zu Beginn des Verfahrens befinden sich in dem Behälter 55 Teile o-Dichlorbenzol. Dieses wird durch die Rohrleitung, in welcher die Reaktion stattfindet, hindurchgepumpt, wobei zuerst Phosgen und dann eine 8%ige (Gewichtsprozent) Lösung von m-Tolyldiamin in o-Dichlorbenzol eingeführt werden. Die Lösung wird dann durch ein Ventil, welches zur Erzielung des gewünschten Druckes eingestellt ist, wieder in den Sammelbehälter zurückgeführt.

Bei dieser Einrichtung besteht der Sammelbehälter aus einem 37,85 l fassenden, mit einem Mantel versehenen emaillierten Kessel. Der Heizmantel wird durch ein mit heißem Öl arbeitendes System erwärmt. Die erwärmte Pumpe ist eine Zentrifugalpumpe aus rostfreiem Stahl. Der Phosgeneinlaß besteht aus einer 1,27-cm-Rohrleitung, welche in Form eines T-Stücks in die Leitung, in welcher die Reaktion stattfindet und der Arbeitskreislauf vor sich geht, eingefügt ist. Die Leitung, in welcher die Reaktion sich abspielt und die Stoffe im Kreislauf geführt werden, besteht aus einem rostfreien Stahlrohr mit einem Durchmesser von 2,54 cm. Der lineare Abstand von dem Phosgeneinlaß zu dem Einlaß für die Diaminlösung beträgt etwa 122 cm. Der Einlaß für die Diaminlösung besteht aus einem T-Rohr mit einem Durchmesser von 2,54 cm, das rechtwinklig in die Leitung einbiegt. Als Druckablaß dient ein einzölliges Ventil, das sich 20,3 cm, in Flußrichtung gesehen, von der Einführungsstelle der Diaminlösung entfernt befindet. Die Reaktionsbedingungen sind nachstehend angegeben:

	Menge
Anfängliche Beschickung des Sammelbehälters mit o-Dichlorbenzol	25 kg
m-Tolyldiamin in der Beschickungslösung	8%
Temperatur der m-Tolyldiaminbeschickungslösung ...	110° C
Zuführungsgeschwindigkeit von m-Tolyldiamin	1,43 kg/Std.
Zuführungsgeschwindigkeit von Phosgen	4,54 kg/Std.
durch die Pumpe bewirkte Umlaufgeschwindigkeit	30,3 l/Min.
lineare Geschwindigkeit in der Reaktionszone	92 cm/Sek.
Temperatur in der Reaktionszone	165° C
Temperatur im Sammelbehälter	165° C
Druck im Sammelbehälter	Atmosphärendruck
Druck in der Reaktionsleitung	0,56 kg/cm ²
angewendeter Phosgenüberschuß gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge	96%
Versuchsdauer	3 Stunden
Ausbeute an 2,4-Tolylen-diisocyanat	90,5%

Wenn das m-Tolyldiamin durch eine äquimolare Menge 4,4'-Diaminodiphenylmethan ersetzt wird, erhält man in gleicher Ausbeute Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

Benzidin ergibt in gleicher Weise in entsprechender Ausbeute 4,4'-Diphenyldiisocyanat.

Beispiel 2

Das Verfahren nach Beispiel 2 wird in derselben Einrichtung und nach demselben Verfahren wie im Beispiel 1 durchgeführt.

	Menge
Anfängliche Beschickung des Sammelbehälters mit o-Dichlorbenzol	25 kg
m-Tolyldiamin in der Beschickungslösung	16%
Geschwindigkeit der Zugabe von m-Tolyldiamin	2,13 kg/Std.
Temperatur der m-Tolyldiaminbeschickungslösung ...	110° C
Zuführungsgeschwindigkeit von Phosgen	7,26 kg/Std.
durch die Pumpe bewirkte Umlaufgeschwindigkeit	30,3 l/Min.
lineare Geschwindigkeit in der Reaktionszone	92 cm/Sek.
angewendeter Phosgenüberschuß gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge	110%
Temperatur in der Reaktionszone	165° C
Temperatur im Sammelbehälter	165° C
Druck im Sammelbehälter	Atmosphärendruck
Druck in der Reaktionsleitung	0,56 kg/cm ²
Versuchsdauer	4 Stunden
Ausbeute an 2,4-Tolylen-diisocyanat	86,5%

Dieses Beispiel erläutert die Verwendung einer höheren Konzentration an m-Tolyldiamin in o-Dichlorbenzol und eine verstärkte Phosgenzuführung.

Beispiel 3

In diesem Beispiel werden die Einrichtung und das Verfahren von Beispiel 1 angewendet. Die Reaktionstemperatur ist niedriger, und die Zuführungsgeschwindigkeit der Lösung von m-Tolyldiamin in o-Dichlorbenzol und des Phosgens sind ebenfalls geringer.

	Menge
Anfängliche Beschickung des Sammelbehälters mit o-Dichlorbenzol	25 kg
m-Tolyldiamin in der Beschickungslösung	8%
Geschwindigkeit der Zugabe von m-Tolyldiamin	1,29 kg/Std.
Temperatur der m-Tolyldiaminbeschickungslösung ...	110° C
Zuführungsgeschwindigkeit von Phosgen	4,31 kg/Std.
durch die Pumpe bewirkte Umlaufgeschwindigkeit	30,3 l/Min.
lineare Geschwindigkeit in der Reaktionszone	92 cm/Sek.
angewendeter Phosgenüberschuß gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge	106%
Temperatur in der Reaktionszone	140° C
Temperatur im Sammelbehälter	140° C
Druck im Sammelbehälter	Atmosphärendruck
Druck in der Reaktionsleitung	0,56 kg/cm ²
Versuchsdauer	4 Stunden
Ausbeute an 2,4-Tolylen-diisocyanat	92%

Wenn dasselbe Verfahren bei einer Temperatur der Reaktionszone und im Sammelbehälter von 110°C durchgeführt wird, erzielt man eine 90,5%ige Ausbeute.

Wenn in dem vorstehenden Verfahren das m-Tolyldiamin durch Benzidin ersetzt und eine 12%ige Lösung desselben in o-Dichlorbenzol bei einer Phosgenzuführungsgeschwindigkeit von 5,45 kg/Std., d. h. einem 100%igen Phosgenüberschuß, verwendet wird und die Temperatur sowohl in der Reaktionszone als auch in dem Sammelbehälter 175°C bei einem Druck von 0,7 kg/cm² in der Reaktionszone beträgt, erzielt man eine hohe Ausbeute an 4,4'-Diphenyldiisocyanat.

Beispiel 4

An Stelle des m-Tolyldiamin von Beispiel 3 wird 4,4'-Diamino-diphenylmethan unter den folgenden Bedingungen in das entsprechende Isocyanat übergeführt:

	Menge
Anfängliche Beschickung des Sammelbehälters mit o-Dichlorbenzol	25 kg
Konzentration an 4,4'-Diamino-diphenylmethan in der o-Dichlorbenzoldeschickungslösung	12%
Zuführungsgeschwindigkeit von Amin	1,36 kg/Std.
Temperatur der Amin-Beschickungslösung	110°C
Zuführungsgeschwindigkeit von Phosgen	2,77 kg/Std.
angewandeter Phosgenüberschuß gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge	100%
durch die Pumpe bewirkte Umlaufgeschwindigkeit	75,7 l/Min.
lineare Geschwindigkeit in der Reaktionszone	229 cm/Sek.
Temperatur in der Reaktionszone	175°C
Temperatur im Sammelbehälter	175°C
Druck in der Reaktionszone ...	0,07 kg/cm ²
Druck im Sammelbehälter	Atmosphärendruck
Versuchsdauer	5 Stunden
Ausbeute an Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat	95%

Bei diesem Versuch wird das Drosselventil nicht verwendet.

Beispiel 5

Bei diesem Beispiel wird die in den ersten vier Beispielen verwendete Einrichtung dahingehend abgeändert, daß man den 37,85 l fassenden Kessel durch einen 122 cm langen Glaszylinder mit einem Durchmesser von 10,16 cm ersetzt. Auf diese Weise wird die Gesamtflüssigkeitsmenge, welche in dem System enthalten sein kann, auf etwa 11,36 l herabgesetzt. Ein rohrförmiger Wärmeaustauscher aus Stahl, der zur Erhitzung dient, wird in der Reaktionsleitung zwischen dem Einlaß für die Aminlösung und dem Drosselventil angeordnet. Der Wärmeaustauscher besitzt 0,4645 m² Heizfläche.

Der lineare Abstand der Aminzuführung zu dem Drosselventil beträgt jetzt etwa 183 cm. In der Leitung, in welcher sich der Kreislauf abspielt, ist zwischen Sammelbehälter 8 und der Pumpe 1 ein Einlaß vorgesehen, durch welchen zusätzliches Lösungsmittel eingeführt werden kann.

Dieses Verfahren unterscheidet sich von den vorhergehenden Beispielen dadurch, daß eine zusätzliche Menge o-Dichlorbenzol zwischen Sammelbehälter 8 und der Pumpe 1 in die im Kreislauf geführte Lösung eingeleitet wird, um die Konzentration des zurückgeführten 2,4-Tolyldiisocyanats herabzusetzen.

Die in diesem Beispiel zugesetzte Menge reicht aus, um die Diisocyanatkonzentration auf 10% zu erniedrigen, was der bei Zuführung einer 8%igen m-Tolyldiaminlösung erzielten Konzentration entspricht. Diese Verdünnung ermöglicht die Verwendung einer 16%igen m-Tolyldiaminbeschickungslösung, ohne daß die Ausbeute infolge Bildung teeriger Produkte darunter leidet. Die Bedingungen sind die folgenden:

	Menge
Konzentration von m-Tolyldiamin in der Beschickungslösung	16%
Zuführungsgeschwindigkeit des Diamins	1,36 kg/Std.
Temperatur der Diamin-Beschickungslösung	110°C
Zuführungsgeschwindigkeit von Phosgen	4,54 kg/Std.
Phosgenüberschuß gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge	100%
Rückführungsgeschwindigkeit durch die Pumpe	30,3 l/Min.
Zuführungsgeschwindigkeit von o-Dichlorbenzol in den Kreislauf	10 kg/Std.
Temperatur in der Reaktionszone	155°C
Druck in der Reaktionszone	0,49 kg/cm ²
Druck im Sammelbehälter	Atmosphärendruck
Versuchsdauer	3 Stunden
Ausbeute an 2,4-Tolyldiisocyanat, bezogen auf das eingesetzte Diamin	93%

Beispiel 6

Die abgeänderte Einrichtung von Beispiel 5 wird mit einer weiteren Änderung in dem Abschnitt, in welchem die Aminverteilung erfolgt, verwendet. Anstatt die Aminlösung durch ein T-Rohr in ein einzelliges Rohr einzuführen, was eine lineare Geschwindigkeit von 91,5 cm/Sek. bei einem Pumpendurchsatz von 30,3 l/Min. ergibt, wird die Aminlösung durch eine Düse eingeführt, welche in einem Winkel von 45° in eine Rohrleitung eingesetzt ist, die einen inneren Durchmesser von 0,95 cm besitzt. Man erzielt so eine lineare Durchflußgeschwindigkeit von 610 cm/Sek. bei einem Pumpendurchsatz von 30,3 l/Min. Dadurch wird die Reynoldssche Zahl des durchwirbelten Flusses an dieser Stelle bedeutend erhöht.

Die Versuchsbedingungen sind die folgenden:

	Menge
Konzentration von m-Tolyldiamin in der Beschickungslösung (o-Dichlorbenzol)	16%
Zuführungsgeschwindigkeit des Diamins	1,5 kg/Std.
Temperatur der Diamin-Beschickungslösung	110°C
Zuführungsgeschwindigkeit von Phosgen	4,54 kg/Std.

	Menge
Phosgenüberschuß gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge	85%
Rückführungsgeschwindigkeit durch die Pumpe	30,3 l/Min.
Zuführungsgeschwindigkeit von o-Dichlorbenzol in den Kreislauf	10 kg/Std.
Temperatur in der Reaktionszone	155°C
Druck in der Reaktionszone	0,49 kg/cm ²
Druck im Sammelbehälter	Atmosphärendruck
Versuchsdauer	3 Stunden
Ausbeute an 2,4-Tolylendiisocyanat, bezogen auf das eingesetzte Diamin	95%

Nach demselben Verfahren, wie es in diesem Beispiel beschrieben ist, jedoch unter Verwendung einer Pumpe, welche eine Rückführungsgeschwindigkeit von einer 3,785 l/Min. ergibt und bei einem Druck in der Reaktionszone von 2,8 kg/cm² bei einer Temperatur von 110°C ohne Zuführung von weiterem o-Dichlorbenzol und unter Verwendung von flüssigem Phosgen erhielt man im wesentlichen dieselbe Ausbeute an 2,4-Tolylendiisocyanat.

Beispiel 7

Die Einrichtung und das Verfahren von Beispiel 6 werden verwendet, nur mit der Ausnahme, daß kein o-Dichlorbenzol dem Kreislaufstrom zugeführt wird, da die Konzentration des in o-Dichlorbenzol zugeführten m-Tolylendiamins nur 8% beträgt. Bei diesem Versuch wird eine niedrigere Arbeitstemperatur angewendet.

	Menge
Konzentration des m-Tolylendiamins in der Beschickungslösung	8%
Zugabegeschwindigkeit von Diamin	1,5 kg/Std.
Temperatur der Diamin-Beschickungslösung	110°C
Zuführungsgeschwindigkeit von Phosgen	4,9 kg/Std.
Rückführungsgeschwindigkeit ..	30,3 l/Min.
Temperatur in der Reaktionszone	90°C
Druck in der Reaktionszone	0,42 kg/cm ²
Versuchsdauer	3 Stunden
Ausbeute an 2,4-Tolylendiisocyanat	95,5%

Wie in den vorstehenden Beispielen angegeben ist, wird zweckmäßig in der Regel die Aminlösung vorerhitzt, um eine vollständige Lösung des Amins zu gewährleisten, bevor es in die Lösungsmittellösung des Phosgens eingeführt wird. Wie im Beispiel 6 gezeigt ist, kann das Phosgen auch ebenso wie in gas-

förmiger Form in flüssiger Form eingeführt werden, da es beim Beobachten durch ein in der Leitung angebrachtes Schauglas vollständig in dem Lösungsmittel unter den angewendeten Drücken löslich zu sein scheint.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß für eine beliebige gegebene Produktionsgeschwindigkeit eine viel kleinere Einrichtung erforderlich ist und daß es, wie sich aus einigen der Beispiele ergibt, nicht notwendig ist, einen großen, mit einem Mantel versehenen Behälter zu verwenden, wo einfache Wärmeaustauscher vorgesehen sind. Das Verfahren besitzt auch noch den Vorteil, daß das Isocyanat kontinuierlich entsteht, wobei die Reaktionszeit des Amins mit dem Phosgen in der Lösungsmittellösung nur einen Bruchteil von Sekunden beträgt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung organischer Isocyanate aus organischen Aminen und Phosgen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung des Amins in einem inerten organischen Lösungsmittel in eine Lösung von Phosgen in einem inerten organischen Lösungsmittel unter Überdruck und unter Bedingungen einleitet, welche eine turbulente Strömung ergeben, wobei man die Temperatur stets oberhalb derjenigen hält, bei welcher das Carbamylchlorid des jeweils verwendeten Amins zersetzt wird, und daß man nach beendeter Reaktion die Lösung sofort entspannt und den Chlorwasserstoff und das überschüssige Phosgen aus der Lösung des gebildeten Isocyanats entfernt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur zwischen 90 und 180°C hält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Molverhältnis von Phosgen pro -NH₂-Gruppe des Amins von mindestens 1,25 : 1 einhält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung des gebildeten Isocyanats unter kontinuierlicher Zugabe von Phosgen und weiterer Mengen der Lösung des Amins in dem inerten Lösungsmittel in den Kreislauf zurückführt, bis man die gewünschte Isocyanatkonzentration in dem Lösungsmittel erreicht hat, worauf man kontinuierlich einen Teil der Lösung des Isocyanats in dem Lösungsmittel aus dem System entfernt, während man eine zur Konstanthaltung des Volumens in dem System ausreichende Lösungsmittelmenge zugebt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin m-Toluyldiamin oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan verwendet.

In Betracht gezogene ältere Patente:
Deutsche Patente Nr. 949 227, 949 228, 958 558.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

